



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : D01F 2/00 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/18760 |
| | | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Juni 1996 (20.06.96) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04808 | | (81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 7. December 1995 (07.12.95) | | | |
| (30) Prioritätsdaten: P 44 44 140.1 12. December 1994 (12.12.94) DE | | | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AKZO NOBEL NV [NL/NL]; Postbus 9300, NL-6824 BM Amhem/Niederlande (NL). | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUDGELL, Derek [CA/DE]; Saarlandstrasse 8, D-63906 Erlenbach (DE). PITOWSKI, Hans-Juergen [DE/DE]; Rainlein 15, D-63897 Miltenberg (DE). WACHSMANN, Ulrich [DE/DE]; Kleinwallstaedter Strasse 19, D-63820 Eisenfeld (DE). | | | |
| (74) Anwalt: FETT, Günter; Akzo Nobel Faser AG, Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal (DE). | | | |
| | | | |
| (54) Title: SOLVENT-SPUN CELLULOSIC FILAMENTS | | | |
| (54) Bezeichnung: LÖSUNGSMITTELGESPONNENE CELLULOSISCHE FILAMENTE | | | |
| (57) Abstract | | | |
| <p>Solvent-spun cellulosic filaments from a solution of cellulose in a tertiary amine-N-oxide and optionally water, with a strength of 50 to 80 cN/tex, a breaking elongation of 6 to 25 % and a specific tear time of at least 300 s/tex. Solvent-spun cellulosic filaments from a solution of cellulose in a tertiary amine-N-oxide and optionally water, with a strength of 50 to 80 cN/tex and a breaking elongation of 9 to 25 %.</p> | | | |
| (57) Zusammenfassung | | | |
| <p>Lösungsmittelgesponnene cellulosische Filamente aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid und gegebenenfalls Wasser mit einer Festigkeit von 50 bis 80 cN/tex, einer Bruchdehnung von 6 bis 25 % und einer spezifischen Reißzeit von mindestens 300 s/tex. Lösungsmittelgesponnene cellulosische Filamente aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid und gegebenenfalls Wasser mit einer Festigkeit von 50 bis 80 cN/tex und einer Bruchdehnung von 9 bis 25 %.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LJ | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

Lösungsmittelgesponnene cellulosische Filamente

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft lösungsmittelgesponnene cellulosische Filamente aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid.

Die Publikation "Spinning of Cellulose from N-methylmorpholine-N-oxide in the presence of additives" von H. Chanzy, M. Paillet und R. Hagège (Polymer, 1990 Vol. 31, March, Seiten 400 bis 405) offenbart derartige Filamente (Fasern), die aus einer Lösung von Cellulose mit einem Polymerisationsgrad (DP) von 600 bzw. 5000 in dem tertiären Amin-N-oxid N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) hergestellt wurden. Ausgehend von der Cellulose mit einem DP von 600 wurden Filamente erhalten, die eine Festigkeit von 0,5 GPa entsprechend 33,3 cN/tex und eine Bruchdehnung von 16% aufwiesen. Beim Einsatz von Cellulose mit einem DP von 5000

betrug die Festigkeit 56,7 cN/tex (0,85 GPa) und die Bruchdehnung 4%.

Indem der Celluloselösung (DP 600) 2% Ammoniumchlorid (NH_4Cl) zugesetzt wurde, erhöhte sich die Festigkeit der daraus hergestellten Filamente auf 60 cN/tex (0,9 GPa). Die Bruchdehnung dieser Filamente betrug 8%. Bei Zugabe von Ammoniumchlorid oder Calciumchlorid zu den Lösungen der Cellulose mit einem DP 5000 wurden ebenfalls Filamente mit hoher Festigkeit (bis zu 87 cN/tex) erhalten, deren Bruchdehnung aber unter 5% lag. Die den Lösungen zugesetzten Salze (NH_4Cl oder CaCl_2) waren in den Filamenten nicht mehr nachweisbar. Dieser Effekt sollte auf die für die Herstellung dieser Filamente typischen Verfahrensschritte: dem Durchlaufen eines wäßrigen Koagulationsbades zur Fällung der Cellulose im Anschluß an die Spinnung in einem Luftspalt und den sich dem Koagulationsbad anschließenden Waschbädern zurückzuführen sein. In diesen Bädern wird das Lösungsmittel NMMO aus den Filamenten entfernt. Im Hinblick auf die Angabe in obengenannter Publikation, daß in den Filamenten die Salze nicht mehr nachweisbar waren, ist davon auszugehen, daß sie bei diesen Behandlungsschritten aus den Filamenten herausgewaschen wurden.

Das Lösungsmittelspinnverfahren mit einem tertiären Amin-N-oxid als Lösungsmittel für die Cellulose zeichnet sich durch eine große Umweltfreundlichkeit aus, da das aus den Filamenten ausgewaschene Lösungsmittel praktisch vollständig zurückgewonnen werden kann und wieder zur Lösungsherstellung eingesetzt werden kann. Im Hinblick auf eine ökonomische Prozeßführung ist daher die Zugabe von Salzen zur Spinnlösung nachteilig, da die Rückgewinnung des tertiären Amin-N-oxids, wozu üblicherweise Ionenaustauscher eingesetzt

werden, wesentlich schwieriger wird, da die Harze in den Ionenaustauschern mit Ionen der Salze gesättigt werden statt mit den gewünschten Abbauprodukten der Cellulose und des Amin-N-oxids, die neben dem tertiären Amin-N-oxid im Wasser vorliegen. Darüber hinaus führen Chloride zu einer Korrosion von Anlageteilen aus Stahl.

Neben diesen verfahrenstechnischen Nachteilen der Zugabe von Salzen zu der Celluloselösung weisen aber auch die resultierenden Filamente trotz ihrer hohen Festigkeit erhebliche Nachteile auf. Wie in obengenannter Publikation ausgeführt, hat die Zugabe von Salzen einen großen Einfluß auf die innere Morphologie der Filamente. Dabei wurde nicht nur eine Änderung der inneren Struktur gefunden, sondern es wurde auch eine Abnahme des Querkohäsions (lateral cohesion) im Vergleich zu den Filamenten gefunden, die ohne Zugabe von Salzen hergestellt wurden. Aufgrund dieser Tatsache führt jedes Reiben, Biegen oder wiederholtes Handhaben zu einer gravierenden Delaminierung der Filamente mit Freisetzung von mikrofibrillären Flusen, die auch als Fibrillierung bezeichnet wird. Diese extrem starke Fibrillierung wurde an Filamenten, die ohne Zugabe von Salzen zur Spinnlösung hergestellt wurden, nicht beobachtet. Aufgrund dieser Eigenschaft sind die Filamente, die unter Zugabe von Salzen zu der Spinnlösung hergestellt wurden, für textile Anwendungen in der Regel nicht einsetzbar.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, weitere lösungsmittelgesponnene cellulosische Filamente aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid zur Verfügung zu stellen, die sich darüber hinaus noch wirtschaftlich herstellen lassen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weitere

lösungsmittelgesponnene cellulosische Filamente aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere für technische Einsatzzwecke eignen.

Diese Aufgabe wird durch lösungsmittelgesponnene cellulosische Filamente aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid und gegebenenfalls Wasser mit einer Festigkeit von 50 bis 80 cN/tex, einer Bruchdehnung von 6 bis 25% und einer spezifischen Reißzeit von mindestens 300 s/tex gelöst.

Die Festigkeit der Filamente beträgt vorzugsweise 50 bis 70 cN/tex, insbesondere 53 bis 66 cN/tex und ihre Bruchdehnung 6 bis 20%, insbesondere 6 bis 13%. Spezifische Reißzeiten von 300 bis 2000 s/tex, beispielsweise 300 bis 1000 s/tex, beziehungsweise 304 bis 767 s/tex sind ohne weiteres erreichbar. Die Cellulose, die in dem tertiären Amin-N-oxid gelöst wird, ist vorzugsweise ein Südkiefer-Zellstoff.

Gemäß dem Stand der Technik oben erläuteter Publikation sind Filamente bekannt, die eine Festigkeit von 33,3 cN/tex und eine Bruchdehnung von 16% aufweisen (DP 600), bzw. 56,7 cN/tex bei einer Bruchdehnung von 4% (DP 5000). Durch Zugabe von NH_4Cl wurden Filamente erhalten, die eine Festigkeit von 60 cN/tex bei einer Bruchdehnung von 8% (DP 600) und die - aufgrund der Änderung der Morphologie - eine sehr starke Fibrillierung aufweisen.

In überraschender Weise wurde nun gefunden, daß auch Filamente existieren, die über eine hohe Festigkeit (50 bis 80 cN/tex) und eine Bruchdehnung von 6 bis 25% verfügen und die

gegenüber Filamenten, mit üblichen Werten für Festigkeit und Dehnung für textile Anwendungen, keine geänderte Morphologie aufweisen und daher eine Fibrillierung aufweisen, wie sie auch für den textilen Einsatz geeignete Filamente haben, bzw. deren Fibrillierung sogar geringer ist als die letzterer Filamente.

Ein Maß für die Fibrillierungsneigung der Filamente stellt die spezifische Reißzeit in s/tex dar. Je höher der Wert dieser Größe ist, desto geringer ist die Fibrillierung des Filaments. Zur Messung der Reißzeit wird, wie in Figur 1 dargestellt, ein Bündel 1 aus 50 Filamenten, das an einem Ende mit einer Fadenklemme 2 fixiert ist, durch einen Fadenführer 3 geführt. Das Bündel 1 wird mit einem Y-Stück 4 in Bezug auf einen Ejektor 10 lagemäßig ausgerichtet. An den Ejektor 10 schließt sich ein Fadenführer 5 an, mit dem eine Umlenkung des Bündels 1 erfolgt, das an seinem zweiten Ende mit einem Gewicht 6 von 20 Gramm belastet wird. Der Abstand zwischen dem ersten Fadenführer 3 und dem Y-Stück 4, sowie zwischen dem Y-Stück 4 und dem Ejektoreintritt, beträgt jeweils ca. 3 cm. Der Abstand zwischen Ejektoraustritt und dem zweiten Fadenführer 5 beträgt etwa 11 cm. Der Ejektor 10 hat eine Länge von 22 mm.

Wie in Figur 2 perspektivisch dargestellt, weist der Ejektor 10 einen Eintrittsspalt 11 mit quadratischem Querschnitt für das Bündel 1 auf. Die Breite b_e und die Höhe h_e des Eintrittsspalts 11 betragen 1 mm. Im Abstand l_e von 8 mm vom Eintrittsspalt 11 weist der sich durch den gesamten Ejektor 10 erstreckende Fadenkanal 12 in den beiden Seitenwänden 13, 13' sich gegenüberliegende Flüssigkeitszuführkanäle 14, 14' auf. Durch diese Flüssigkeitszuführkanäle 14, 14' strömt Wasser mit einer Temperatur von etwa 25°C unter einem

Winkel α von 15° relativ zur Achse des Bündels 1. Das Wasser fließt mit einem Volumenstrom von insgesamt 45 l/h in den Fadenkanal 12 und tritt am Austrittsspalt 15 aus dem Ejektor 10 aus. Die Breite b_z der Flüssigkeitszuführkanäle 14, 14' beträgt 0,6 mm und ihre Höhe h_z 1 mm. Die Länge l_z der Zuführkanäle 14, 14' beträgt 6 mm. Die Breite b des Fadenkanals 12 von der Einmündung der Flüssigkeitszuführkanäle 14, 14' bis zum Austrittsspalt 15 beträgt 1,2 mm. Die Höhe h beträgt 1 mm. Die Speisung mit Wasser erfolgt durch Bohrungen 16, 16' mit einem Durchmesser von 4 mm von der Unterseite des Ejektors 10. Der Ejektor 10 ist von oben mit einem nicht dargestellten, plan aufliegenden Deckel verschlossen.

Zur Bestimmung der Reißzeit wird das Filamentbündel 1 gemäß Figur 1 in die Vorrichtungsteile eingelegt und mit dem Gewicht belastet. Die Wasserzuführung in dem Ejektor 10 stellt den Beginn der Zeitmessung dar. Die Zeitmessung wird zu dem Zeitpunkt beendet, in dem das Gewicht herabfällt, d.h. wenn das Bündel durchreißt. Für jedes Beispiel wurden 10 Einzelmessungen durchgeführt, und die angegebenen Daten für die Reißzeit stellen jeweils Mittelwerte aus diesen 10 Messungen dar. Zur Normierung wird die gemessene Zeit auf den Filamenttiter bezogen (spezifische Reißzeit in s/tex).

Die Festigkeit und Dehnung wurden anhand des Kraft-Dehnungs-Verhaltens an einzelnen Filamenten unter klimatisierten Bedingungen ($T = (21_{-2}^{+4})^\circ\text{C}$, relative Feuchtigkeit $(65 \pm 5\%)$) mit dem Prüfgerät Fafegraph (Firma Textechno) bestimmt. Die Einspannlänge betrug 20 mm und die Prüfungsgeschwindigkeit 20 mm/min ausgehend von einer Vorspannung von 1 cN/tex. Der Fafegraph verfügt über pneumatische Klemmen aus Hartgummi/Vulkollan einer Fläche von ca. 4 mm x 6 mm.

Unmittelbar vor dem Zugversuch wurde eine Feinheitmessung mit dem Gerät Vibromat (Firma Textechno) an jedem Filament durchgeführt, so daß den Zugprüfdaten eines Filamentes die Feinheit dieses Filaments zugeordnet wurde. Beim Vibromat betrug die feinheitbezogene Vorspannung ebenfalls 1 cN/tex.

Die weiterhin erfindungsgemäß gestellte Aufgabe, weitere lösungsmittelgesponnene cellulosische Filamente aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere für technische Einsatzzwecke eignen, wird insbesondere gelöst durch lösungsmittelgesponnene cellulosische Filamente aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid und gegebenenfalls Wasser mit einer Festigkeit von 50 bis 80 cN/tex und einer Bruchdehnung von 9 bis 25%.

Bevorzugt weisen die Filamente eine Bruchdehnung 9,5 bis 21%, insbesondere 9,7 bis 13% auf. Günstig ist es, wenn die spezifische Reißzeit der erfindungsgemäßen Filamente mindestens 300 s/tex beträgt. Spezifische Reißzeiten von 300 bis 2000 s/tex, beispielsweise von 370 bis 1000 s/tex sind ohne weiteres erreichbar.

Die erfindungsgemäßen Filamente zeichnen sich auch dadurch aus, daß die Cellulose ein Südkiefer-Zellstoff ist.

Die Erfindung wird im weiteren anhand von Beispielen näher erläutert und beschrieben.

Lösungsmittelgesponnene cellulosische Filamente wurden hergestellt, indem eine Lösung aus Cellulose in dem tertiären Amin-N-oxid-NMMO und Wasser, der Gallussäurepropylester

als Stabilisator zugesetzt war, durch eine Spinn Düsenplatte mit 50 Düsenbohrungen extrudiert wurde.

In den Beispielen 1 bis 9 wurde zur Lösungsherstellung der Südkiefer-Zellstoff Ultrancier-J(ITT-Rayonier) mit einem Polymerisationsgrad (DP) von 1360 eingesetzt. In dem Vergleichsbeispiel 10, das Filamente repräsentiert, wie sie für übliche textile Anwendungen bekannt sind, wurde der Zellstoff Viscokraft VHV (International Paper Company), einem Vorhydrolyse-Kraft-Zellstoff aus Harthölzern mit einem DP von 1667 eingesetzt.

Nach Verlassen der Spinn Düse wurden die Filamente in einem Luftspalt mit einer Länge von 17,5 cm mit Luft, die mit einer Geschwindigkeit von 0,8 m/s im rechten Winkel zu den Filamenten strömte, gekühlt. Die Cellulose wurde in einem wäßrigen Fällbad der Tiefe 40 mm gefällt und durch eine Waschstrecke geleitet, um NMMO zu entfernen. Die nach dem Waschen aufgetragene überschüssige Avivage (2% K 7451 in Wasser, vertrieben von Firma Stockhausen GmbH, Krefeld) wurde in einer Quetschstufe zwischen zwei Rollen von den Filamenten abgestreift. Anschließend wurden die Filamente getrocknet und aufgewickelt.

Nach Austritt der Filamente aus dem Koagulationsbad wurde die Fadenspannung an mehreren Positionen bestimmt. Diese sind in Figur 3 schematisch dargestellt:

- Position 21: Zwischen dem Koagulationsbad 20 und der Waschstrecke 25
- Position 22: Zwischen der Waschstrecke 25 und dem Auftragen der Avivage 26
- Position 23: Zwischen der Quetschstufe 27 und der Trockenstrecke 28

- Position 24: Vor der Aufwicklung 29.

Die Fadenspannung wurde mit dem Meßgerät Tensiomin Typ Bn 135.205.2 und dem Meßfühler 100 cN Typ Bn 125.126.1 (Firma Kurt Honigmann) gemessen.

Die weiteren Versuchsbedingungen und Eigenschaften der gemäß den Beispielen 1 bis 9 und dem Vergleichsbeispiel 10 erhaltenen Filamente sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

| Beispiel | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Polymerisationsgrad DP | 1360 | 1360 | 1360 | 1360 | 1360 | 1360 | 1360 | 1360 | 1360 | 1667 |
| Cellulosegehalt c/Gew.% | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 12,8 | 12,4 | 12,4 | 13,0 | 13,0 | 9,8 |
| Wassergehalt/Gew.% | 10,5 | 10,5 | 10,5 | 10,5 | 9,9 | 10,4 | 10,4 | 10,0 | 10,0 | 11,5 |
| NMNO-Gehalt/Gew.% | 77,46 | 77,46 | 77,46 | 77,46 | 77,17 | 77,16 | 77,16 | 76,96 | 76,96 | 78,6 |
| Stabilisatorgehalt/Gew.% | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,13 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,1 |
| Spinn temperatur/°C | 112 | 112 | 112 | 112 | 119 | 120 | 120 | 118 | 120 | 112 |
| Dusenlochdurchmesser/µm | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 |
| Luftspalttemperatur/°C | 37 | 37 | 37 | 37 | 24 | 25 | 25 | 10 | 37 | 16 |
| Rel. Feuchte/z | 19,3 | 19,3 | 19,3 | 19,3 | 9,8 | 8,2 | 8,2 | 12,6 | 10,0 | 10,0 |
| Koagulationsbadtemperatur/°C | 11 | 12 | 12 | 13 | 30 | 30 | 30 | 9 | 11 | 30 |
| Fadenspannung/cN | | | | | | | | | | |
| Position 21 | 28 | 40 | 30 | 38 | 40 | 36 | 36 | 33 | 38 | 28 |
| Position 22 | 12 | 25 | 14 | 22 | 40 | 17 | 15 | 10 | 16 | 17 |
| Position 23 | 5 | 8 | 79 | 88 | 34 | 82 | 34 | 79 | 84 | 6 |
| Position 24 | 8 | 10 | 88 | 90 | 36 | 91 | 36 | 88 | 93 | 11 |
| Aufwickelgeschwindigkeit w/(m/min) | 420 | 420 | 420 | 420 | 175 | 350 | 175 | 350 | 258 | 420 |
| $K=DP^{0,5} \cdot (c/z) \cdot (w/(m/min))^{-0,075}$ | 281 | 281 | 281 | 281 | 320 | 295 | 310 | 309 | 316 | 254 |
| Filamenttiter/dtex | 1,47 | 1,49 | 1,95 | 1,64 | 1,61 | 1,57 | 1,59 | 1,51 | 1,57 | 1,36 |
| Festigkeit/(cN/tex) | 53,2 | 53,8 | 58,6 | 65,6 | 53,3 | 52,7 | 53,9 | 55,6 | 57,1 | 43,8 |
| Bruchdehnung/z | 13,0 | 9,7 | 7,4 | 6,3 | 9,0 | 7,3 | 9,0 | 8,2 | 7,9 | 8,9 |
| Spez. Reißzeit/(s/tex) | 374 | 370 | 304 | 335 | 621 | 369 | 767 | 444 | 634 | 257 |

In zwei weiteren Beispielen wurden lösungsmittelgesponnene cellulosische Filamente mit einer Spinn Düse erzeugt, die lediglich über eine Düsenbohrung mit einem Durchmesser von 130 µm verfügt. Die Spinn temperatur betrug 100°C. Die Filamente wurden im Luftspalt einer Länge von 15 cm mit unbewegter Luft einer Temperatur von 25°C gekühlt. Im Anschluß an das auf 18°C gehaltene Koagulationsbad wurden die Filamente gewaschen, aviviert (1% Leomin in Wasser, vertrieben von Firma Hoechst AG) und getrocknet. Zwischen Spinn Düse und Aufwicklung wurde ein Verstreckverhältnis von 1 : 13 eingestellt. Die Spinn geschwindigkeit betrug 48 m/min. Zur Bestimmung der spezifischen Reißzeit wurden aus den Endlosfilamenten Bündel aus 50 Einzelfilamenten hergestellt.

Für das Beispiel 11 wurde, wie für die Beispiele 1 bis 9, der Zellstoff Ultrancier-J (DP 1360) eingesetzt. Die Lösung wies eine Cellulosekonzentration von 10 Gew.% auf. Wasser und NMMO lagen mit 11,5 Gew.% bzw. 78,4 Gew.% vor. Die Konzentration an Gallussäure Propylester betrug 0,1 Gew.%.

Zur Herstellung von Filamenten gemäß Beispiel 12 (Vergleichsbeispiel) wurde als Zellstoff Viscokraft 4.3 der Firma International Paper Company mit einem Polymerisationsgrad von 650 in einer Konzentration von 12,7 Gew.% eingesetzt. Die Wasserkonzentration betrug 9,0 Gew.%. NMMO lag in einer Menge von 78,2 Gew.% und Gallussäurepropylester mit 0,1 Gew.% vor. Die Eigenschaften der gemäß dem Beispiel 11 und dem Vergleichsbeispiel 12 hergestellten Filamente sind in Tabelle II enthalten.

T a b e l l e II

| Beispiel | 11 | 12 |
|------------------------|------|------|
| Filamenttiter/dtex | 1,2 | 1,8 |
| Festigkeit/(cN/tex) | 52,8 | 36,4 |
| Bruchdehnung/% | 13,0 | 11,7 |
| Spez. Reißzeit/(s/tex) | 1000 | 250 |

Anhand der Tabellen I und II wird deutlich, daß die Filamente gemäß den Vergleichsbeispielen 10 und 12 über eine spezifische Reißzeit von 257 bzw. 250 s/tex verfügen. Ihre Festigkeit von 43,8 bzw. 36,4 cN/tex und ihre Bruchdehnung von 8,9 bzw. 11,7% liegen in einem Bereich, wie er für lösungsmittelgesponnene cellulosische Filamente für textile Anwendungen üblich ist. In überraschender Weise verfügen die erfindungsgemäßen Filamente (Beispiel 1 bis 9 und 11) über eine hohe Festigkeit bei einer Bruchdehnung, die mit der der Vergleichsbeispiele 10 und 12 vergleichbar ist. Insbesondere zeigen sie nicht den gemäß dem vorgenannten Stand der Technik vorliegenden Nachteil der sehr starken Fibrillierung. Im Gegenteil ist die Neigung zur Fibrillierung bei den erfindungsgemäßen Filamenten sogar deutlich (bis zu einem Faktor von 4) gegenüber den Filamenten der Vergleichsbeispiele reduziert. Die erfindungsgemäßen Filamente vereinen damit eine für technische Einsatzgebiete gewünschte hohe Festigkeit bei geringer Neigung zur Fibrillierung, wodurch sie auch für textile Einsatzgebiete sehr geeignet sind.

Darüberhinaus sind die erfindungsgemäßen Filamente wirtschaftlich herstellbar, und die Nachteile zum Erreichen einer hohen Festigkeit im Stand der Technik, wie die Zugabe von Salzen zur Celluloselösung, können in vorteilhafterweise vermieden werden. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Filamente sind zum einen der Polymerisationsgrad der zur Lösungsherstellung eingesetzten Cellulose und deren Konzentration in der Lösung, sowie die Aufwickelgeschwindigkeit der Filamente entscheidend. Um erfindungsgemäße Filamente herzustellen, werden der Polymerisationsgrad DP, die Cellulosekonzentration c in % und die Aufwickelgeschwindigkeit w in m/min so eingestellt, daß die Größe K, die von diesen drei Größen abhängig ist und deren Wert sich nach der Gleichung:

$$K = DP^{0,5} \cdot c \cdot w^{-0,075}$$

berechnet, größer als 259 ist. Die Werte von K sind für die Beispiele 1 bis 10 in Tabelle I angegeben. Für das erfindungsgemäße Beispiel 11 beträgt diese Größe 276, während ihr Wert für das Vergleichsbeispiel 12 nur 229 beträgt.

Darüberhinaus sind aber zur Herstellung erfindungsgemäßer Filamente auch noch folgende Verfahrensparameter von Bedeutung. Zur Erreichung einer möglichst hohen Festigkeit sollte der zur Lösungsherstellung eingesetzte Zellstoff einen möglichst hohen Anteil an α -Cellulose besitzen, wie der in den Beispielen 1 bis 9 und 11 eingesetzte Südkiefer-Zellstoff. Beispielsweise konnte bei der Herstellung von Filamenten gemäß Beispiel 10 mit einem Zellstoff mit höherem DP als der des Südkiefer-Zellstoffs nicht die gewünschte Festigkeit erreicht werden.

Neben diesen Einflußgrößen haben ebenfalls die Temperatur des Koagulationsbades sowie die Fadenspannung an der Position 23, d.h. in der Trockenstrecke 28 einen Einfluß auf die Festigkeit.

So wurde gefunden, daß zur Erreichung einer hohen Festigkeit die Temperatur des Koagulationsbades möglichst niedrig sein sollte. Bei den Beispielen 5, 6 und 7, bei denen die Koagulationsbadtemperatur 30 °C betrug, resultierten Festigkeiten in Höhe von 53,3, 52,7 bzw. 53,9 cN/tex. Trotz niedrigerer Cellulosekonzentration resultierte bei Beispiel 3 mit einer Koagulationsbadtemperatur von 12 °C eine Festigkeit von 58,6 cN/tex.

Durch Erhöhung der Fadenspannung an der Position 23 läßt sich ebenfalls eine Erhöhung der Festigkeit erreichen. Wie die Beispiele 2 und 3 zeigen, läßt sich durch Erhöhung der Fadenspannung an der Position 23 bei ansonsten in etwa vergleichbaren Versuchsbedingungen die Festigkeit der Filamente erhöhen. Hohe Festigkeiten sind auch erreichbar, wenn eine niedrige Temperatur des Koagulationsbades gewählt wird, und eine hohe Fadenspannung an der Position 23 vorliegt, wie die Beispiele 3, 4 und 9 zeigen. Bei Beispiel 6, bei dem zwar auch eine Fadenspannung in der Größenordnung der Beispiele 3, 4 und 9 vorlag, bei dem aber eine wesentlich höhere Koagulationsbadtemperatur vorlag, resultierte demgegenüber eine niedrige Festigkeit der Filamente.

Die Bruchdehnung der Filamente nimmt demgegenüber durch die Erhöhung der Fadenspannung an der Position 23 ab. Des weiteren wurde gefunden, daß eine Erhöhung der Bruchdehnung durch Verringerung der Fadenspannung im Bereich der Waschstrecke und vor dem Auftragen der Avivage (Position 22)

erreicht werden kann. So beträgt die Bruchdehnung der Filamente gemäß Beispiel 1 13%, wobei die Fadenspannung an der Position 22 12 cN und an der Position 23 5 cN betrug. Bei Beispiel 8 resultierte demgegenüber eine Bruchdehnung von 8,2%. Dabei betrug die Fadenspannung an der Position 22 zwar nur 10 cN, aber an der Position 23 lag eine Fadenspannung von 79 cN vor.

Patentansprüche:

1. Lösungsmittelgesponnene cellulosische Filamente aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid und gegebenenfalls Wasser mit einer Festigkeit von 50 bis 80 cN/tex, einer Bruchdehnung von 6 bis 25% und einer spezifischen Reißzeit von mindestens 300 s/tex.
2. Filamente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Bruchdehnung 6 bis 20% beträgt.
3. Filamente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Festigkeit 53 bis 66 cN/tex und ihre Bruchdehnung 6 bis 13% beträgt.

4. Filamente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Bruchdehnung 6 bis 9,7% beträgt.
5. Filamente nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Bruchdehnung 6 bis 9,5% beträgt.
6. Filamente nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Bruchdehnung 6 bis 9% beträgt.
7. Filamente nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose ein Südkiefer-Zellstoff ist.
8. Lösungsmittelgesponnene cellulosische Filamente aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid und gegebenenfalls Wasser mit einer Festigkeit von 50 bis 80 cN/tex und einer Bruchdehnung von 9 bis 25%.
9. Filamente nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Bruchdehnung 9,5 bis 21% beträgt.
10. Filamente nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Bruchdehnung 9,7 bis 13% beträgt.
11. Filamente nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ihre spezifische Reißzeit mindestens 300 s/tex beträgt.
12. Filamente nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose ein Südkiefer-Zellstoff ist.

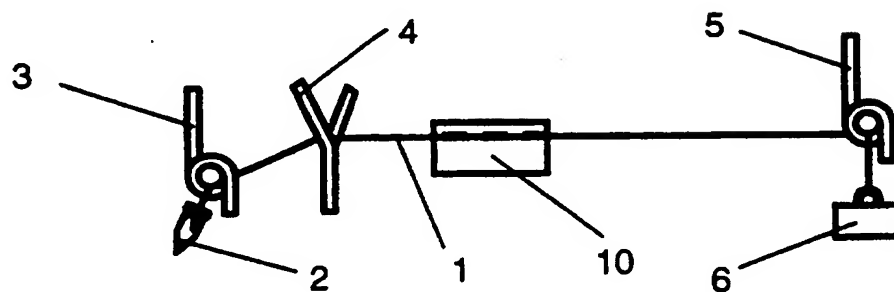


Fig. 1

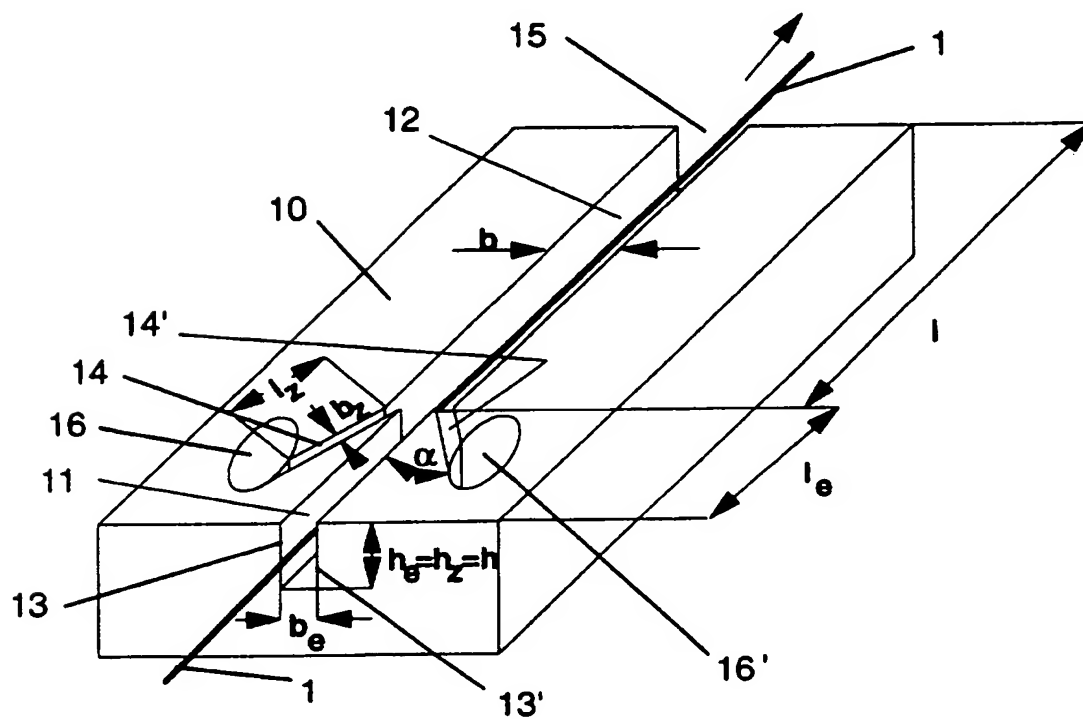


Fig. 2

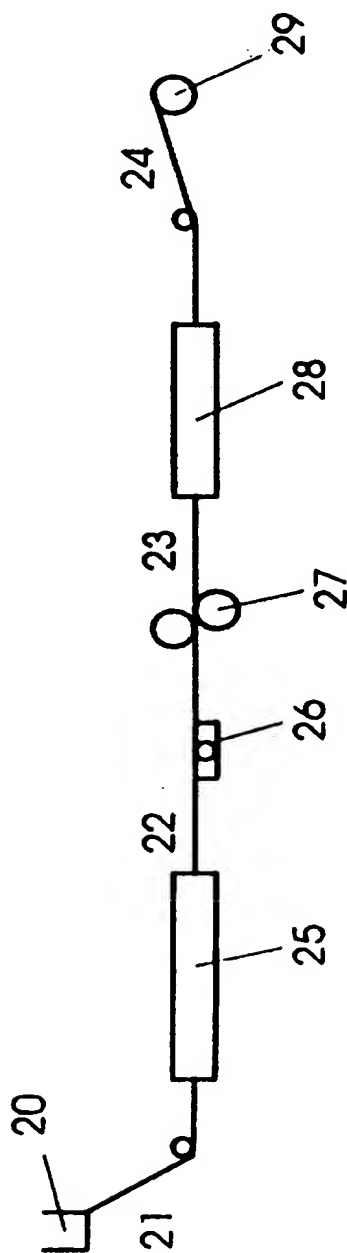


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 95/04808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D01F2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | DE,A,29 13 589 (AKZONA INC) 11 September 1980 --- | |
| A | EP,A,0 299 824 (INST TEXTILE DE FRANCE ;CENTRE NAT RECH SCIENT (FR)) 18 January 1989 ----- | |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "a" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March 1996

Date of mailing of the international search report

11-04-1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal . Application No

PCT/EP 95/04808

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE-A-2913589 | 11-09-80 | US-A- 4246221 | 20-01-81 |
| | | AT-B- 387792 | 10-03-89 |
| | | AU-B- 4593779 | 04-09-80 |
| | | BE-A- 875323 | 04-10-79 |
| | | CA-A- 1141913 | 01-03-83 |
| | | FR-A,B 2450293 | 26-09-80 |
| | | GB-A,B 2043525 | 08-10-80 |
| | | JP-C- 1308043 | 13-03-86 |
| | | JP-A- 55118928 | 12-09-80 |
| | | JP-B- 60028848 | 06-07-85 |
| | | NL-A- 7902782 | 04-09-80 |
| | | SE-B- 444191 | 24-03-86 |
| | | SE-A- 7902733 | 03-09-80 |
| | | US-A- 4416698 | 22-11-83 |
| ----- | | | |
| EP-A-0299824 | 18-01-89 | FR-A- 2617511 | 06-01-89 |
| | | DE-A- 3865130 | 31-10-91 |
| | | US-A- 4880469 | 14-11-89 |
| ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 95/04808

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D01F2/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A | DE,A,29 13 589 (AKZONA INC) 11.September 1980 --- | |
| A | EP,A,0 299 824 (INST TEXTILE DE FRANCE ;CENTRE NAT RECH SCIENT (FR)) 18.Januar 1989 ----- | |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist

* "a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29.März 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11-04-1996

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beiensteter

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 95/04808

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE-A-2913589 | 11-09-80 | US-A- 4246221 | 20-01-81 |
| | | AT-B- 387792 | 10-03-89 |
| | | AU-B- 4593779 | 04-09-80 |
| | | BE-A- 875323 | 04-10-79 |
| | | CA-A- 1141913 | 01-03-83 |
| | | FR-A,B 2450293 | 26-09-80 |
| | | GB-A,B 2043525 | 08-10-80 |
| | | JP-C- 1308043 | 13-03-86 |
| | | JP-A- 55118928 | 12-09-80 |
| | | JP-B- 60028848 | 06-07-85 |
| | | NL-A- 7902782 | 04-09-80 |
| | | SE-B- 444191 | 24-03-86 |
| | | SE-A- 7902733 | 03-09-80 |
| | | US-A- 4416698 | 22-11-83 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |
| EP-A-0299824 | 18-01-89 | FR-A- 2617511 | 06-01-89 |
| | | DE-A- 3865130 | 31-10-91 |
| | | US-A- 4880469 | 14-11-89 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.